# ÜBER DIE EINWIRKUNG
VON
# GELBEM SCHWEFELAMMONIUM
AUF
# KETONE UND CHINONE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON

**ALBERT MÜLLER**
AUS
NEW-YORK.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1887.

Seiner theuren Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0081

## Behandlung der Ketone mit gelbem Schwefelammonium.

### Fette Ketone.

Von den Ketonen der Fettreihe wurde bislang nur das Aceton mit gelbem Schwefelammonium bearbeitet. — Um zu erfahren, welche Umsetzung genannte Sauerstoffverbindung durch das geschwefelte Reductionsmittel erleidet, wurden zunächst 50 gr desselben mit 75 gr Schwefelammonium zusammengebracht. Die zuerst vollständig klare Lösung trübt sich bald unter Rothfärbung und Erwämung. Gleichzeitig wird eine Temperaturerhöhung von 8° C. bei einer Zimmertemperatur von 11° C. hervorgerufen. Nach Verlauf von einer halben Stunde scheiden sich nach und nach auf der Oberfläche kleine Öltröpfchen ab. Innerhalb 24 Stunden setzt sich das schwere Öl zu Boden und die Flüssigkeit wird vollständig klar. Die gelbe Schwefelammoniumschicht wurde nun abgegossen und das Öl mit dem bei den folgenden Versuchen entstehenden vereinigt.

Nach Kenntnissnahme dieser Erscheinung stellte ich die fünf folgenden Versuche an, um festzustellen, unter

welchen Bedingungen sich die beste Ausbeute des ausgeschiedenen Körpers erzielen lasse:

| | Aceton: | $(NH_4)_2S$. | Temp.-Erhöhung: | Ausbeute: |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 25 gr | 35 gr | 9° | 2 gr |
| 2. | 25 „ | 50 „ | 8° | 2,5 „ |
| 3. | 25 „ | 100 „ | 9° | 1,3 „ |
| 4. | 50 „ | 75 „ | 8° | 5 „ |
| 5. | 50 „ | 100 „ | 10° | 4,2 „ |

In der Folge vollzog ich nun selbstverständlich die Reaction unter den Nr. 4 angegebenen Verhältnissen.

Nach längerem Stehen der vom Schwefelammonium getrennten und vereinigten Öle schieden sich aus demselben nach und nach Krystalle aus, welche farblos waren, leicht verbrannten und sich weder in Säuren noch in Alkalien lösten. — Noch muss ich bemerken, dass sich mit frisch bereitetem Schwefelammonium die in Rede stehende Substanz nicht bilden lässt.

Wurden aber in einer solchen frisch bereiteten Lösung Schwefelblüthen in der Weise gelöst, dass dieselbe eine rothe Färbung annahm, so trat bei Acetonzusatz ebenfalls die oben beschriebene Reaction mit allen den sie veranlassenden Erscheinungen ein: Nach 24 Stunden schieden sich 10 gr des Öles aus, das mit der Zeit die vorhin erwähnten Krystalle in noch bedeutend grösserem Massstabe lieferte.

Schon diese Darstellungsweise der Krystalle mit geschwefeltem Schwefelammonium musste darauf hindeuten, dass die neugewonnene Verbindung nicht nur ein reducirtes, sondern auch geschwefeltes Aceton sein

musste, was sich denn auch beim Analysiren des Körpers herausstellte.

Die Krystalle wurden, um sie von dem hartnäckig daran hängenden Öle zu befreien, zwischen Filtrirpapier abgepresst. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei 84° C. (unc.). — Eine grosse Ausbeute des festen Körpers wurde später dadurch erzielt, dass das von den Krystallen abgegossene Öl eine längere Zeit stehen gelassen wurde, dasselbe ging dabei nach und nach fast gänzlich in das feste Produkt über. Bei Prüfung desselben mit conc. Salzsäure stellte sich heraus, dass es davon durchaus nicht angegriffen wurde; conc. Salpetersäure oxydirt dasselbe aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftigem Aufbrausen. Die voliegende Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, und löslich in allen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroïn etc.

Ihr Siedepunkt liegt bei 243° C. (uncorr.). Aus Chloroform krystallisirt, wurde der Körper zur weiteren Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt und abermals mittels desselben Lösungsmittels zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise wird die Substanz schliesslich in stark glänzenden, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 98° C. (uncorr.) erhalten, die eine Grösse von 2 mm und mehr erlangen.

Die mir von Herrn Dr. C. C. Stuhlmann über diese Verbindung gütigst mitgetheilten krystallographischen Daten sind folgende:

Formel C.

Krystallform: Tetragonal:

a : e = 1 : 0,8675.

Beobachtete Formen:

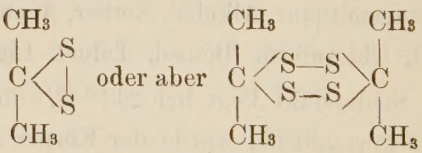
o = { 112 } P,

P = { 100 } ∞ P ∞

| Gemessen: | | Berechnet: |
|---|---|---|
| O : O (111) : (111) | = | 66°.28¹ |
| O : O (111) : (111) | = 78.28 — | 78°.22¹. |
| O : P (111) : (100) | = — — | 56°.46¹ |

Spaltbarkeit nach { 111 }.

Auf Grund der nachstehenden Analysen, die zu der Formel $C_3H_6S_2$ führen, ist man berechtigt anzunehmen, dass die vorliegende Verbindung das Di-thioaceton oder auch das Duplo-di-thioaceton repräsentirt:




Einen sicheren Aufschluss über diese Frage hätte die Dampfdichte gegeben; leider liess sich dieselbe weder nach der Schwarz'schen noch der V. Meyer'schen Methode ausführen, da sich die Verbindung schon beim Sieden zersetzt.

Der Siedepunkt 243° C. (uncorr.) deutet indessen unzweifelhaft darauf hin, dass das Duplo-di-thioaceton vorliegt, da das Di-thioaceton von Wislicenus schon bei 183—185° C. destillirt.

**Analysen.** Da zur Schwefelbestimmung nach Carius keine conc. Salpetersäure (der allzu heftigen Oxydation

wegen) angewendet werden darf, so wurde eine Säure von Spec.-Gew. 1,15 genommen.

0, 1999 gr Substanz ergaben:

0,87865 gr $BaSO_4$.

Aus 0,87865 gr $BaSO_4$ berechnet sich der Schwefel auf 0,12067 gr, entsprechend 60,36%.

Die Verbrennung

lieferte folgende Zahlen:

0,2131 gr Substanz ergaben:

1) 0,26906 gr $CO_2$, entsprechend
0,2131 gr C oder 33,7% C.

2) 0,11214 gr $H_2O$, entsprechend
0,01246 gr H oder 5,85% H.

| Gefunden: | Berechnet auf $C_3H_6S_2$: |
|---|---|
| C = 33,7 % | 33,9 |
| H = 5,85 „ | 5,71 |
| S = 60,36 „ | 60,37. |
| 99,91% | 100. |

## Fettaromatische Ketone.

Lässt man gelbes Schwefelammonium in der Kälte mit Acetophenon für sich oder in Alkohol gelöst stehen, so findet keine Einwirkung statt. Erhitzt man aber jeweils 2 gr Methylphenylketon mit 30—35 Ccm. des Polysulfides im geschlossenen Rohre während 3 Stunden auf 250—280°, so resultirt eine gelbgefärbte Flüssigkeit, welche ganz und gar mit Blättchen durchsetzt ist. Auf derselben schwimmt, wenn nicht lange genug erhitzt ist, ein Öl, welches den grössten Theil des krystallisirenden Produktes gelöst enthält. Zur Gewinnung der Blättchen filtrirt man am besten durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und kocht das ölige Krystallmagma mit reinem Wasser. Heiss vom Öl abfiltrirt, scheiden sich beim Erkalten aus der wässerigen Lösung schöne weisse Blättchen aus. Das Auskochen des Öles wird so oft wiederholt, bis es nicht mehr beim Erkalten erstarrt.

Wenngleich das rückständige Öl nicht näher untersucht wurde, so dürfte man wohl kaum fehlgehen, wenn man dasselbe als unverändertes Keton anspricht.

Die Krystalle wurden abfiltrirt, abgepresst, und das Filtrat eingeengt, um auch die geringen Quantitäten des festen Körpers, die gelöst geblieben sind, zu gewinnen.

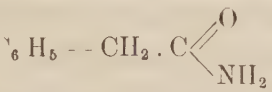
Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz liegt bei 154° (uncorr.); nochmals umkrystallisirt oder sublimirt steigt derselbe auf 157° C. (uncorr.).

Kocht man gedachte Verbindung mit Kalilauge so lange noch Ammoniak entweicht, so scheidet sich aus der Lösung, sobald mit Salzsäure übersättigt wird, eine organische Säure aus, deren Schmelzpunkt bei 73° C. liegt.

Dieselbe ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 78° C. (uncorr.).

Auf Grund der nun folgenden Analyse der bei 157° C. schmelzenden stickstoffhaltigen Blättchen und der daraus erhaltenen Säure, ist mit Sicherheit festgestellt, dass dieselben das Amid der Phenylessigsäure:



repräsentiren, dessen Schmelzpunkt zu154—155° C. angegeben wird.

Die Elementaranalyse des auf dem neuen Wege gewonnenen Phenylacetamides ist die folgende:

0,2135 gr Substanz ergaben:
0,5566 gr $CO_2$, entsprechend 0,1518 gr C.
0,1295 gr $H_2O$, entsprechend 0,0143 gr H.

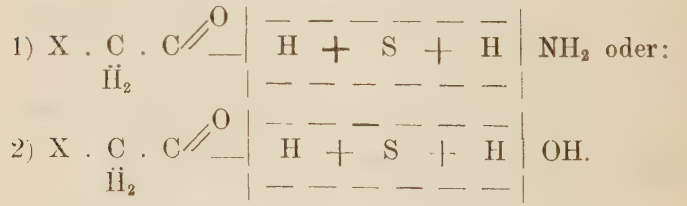
| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 71,11% | 71,11 |
| H = 6,73% | 6,66. |

Das ursprüngliche schwefelammoniumhaltige Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockenheit

verdampft: Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und alsdann filtrirt. Zurückbleibt Schwefel und zuweilen Kieselsäure (von den Glasröhren).

Aus dem sauer reagirenden Filtrate scheiden sich nach starkem Eindampfen und weiterem Eindunsten nach und nach Blättchen aus, die bei 78° C. schmelzen; sie repräsentiren die Phenylessigsäure, also dieselbe Säure, die durch Verseifung des Phenylacetamides mit Kalilauge erhalten wird.

Es liegt hier somit eine Reaction vor, die Willgerodt in folgender Weise interpretirt: Der Sauerstoff des Ketons wandert, beeinflusst durch die hohe Temperatur und die gegenwärtigen Körper, in die Methylgruppe der Verbindung, und der entstehende Aldehyd wird darauf entweder durch gelbes Schwefelammonium ins Säureamid oder durch Schwefel und Wasser in die Säure übergeführt:



## Reinaromatische Ketone.

### I. Anthrachinon.

Behandelt man Anthrachinon mit gelbem Schwefelammonium, Alkohol und Anilin (um die aromatischen Substanzen besser in Lösung zu bringen) in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 230° C. während 6 Stunden, so gewinnt man Anthracen. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich letzteres in sehr grossen glimmerartigen Blättern von überraschender Reinheit ausgeschieden, während das Anthrachinon vollständig verschwunden war.

Da dieser Darstellungsweise des Anthracens in unserer Literatur an keiner Stelle gedacht wird, so schliesse ich daraus, dass dieselbe von anderer Seite nicht beobachtet oder doch nicht bekannt gegeben worden ist. — Bei der Reduction des Anthrachinons ist es mir später unter scheinbar denselben Versuchsbedingungen nicht wieder gelungen, das Anthracen sofort in der Röhre in Form grosser, weisser Blätter zu erzielen. Der Grund dürfte indessen wohl darin zu suchen sein, dass ich das richtige Verhältniss zwischen Schwefelammonium, Alkohol, Anilin und Anthrachinon nicht wieder zu treffen wusste.

Da nun durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde, dass das Anilin bei der angedeuteten Reduction

gar keine Rolle spielt und auch als Lösungsmittel entbehrt werden kann, so wurde es in der Folge nicht weiter mit angewendet. Der Alkohol aber wurde beibehalten, da er zur Förderung des Processes nothwendig ist und zwar dadurch, dass er zur Lösung des Anthrachinons beiträgt und eine innigere Berührung dieser Substanz mit dem Reductionsmittel veranlasst.

Schliesst man 1 gr Anthrachinon mit 15 bis 20 Cbcm wässerigem gelben Schwefelammonium ohne irgend welchen Zusatz in eine Röhre ein, und erhitzt dieselbe stundenlang auf 180—190° C., so ist sichtlich durchaus keine Veränderung des Röhreninhaltes wahrzunehmen; erhitzt man darauf die Röhre längere Zeit auf 230° C., so findet man, dass die organische Substanz zusammenschmilzt und die Umsetzung in der That beginnt. Die begonnene Reduction lässt sich leicht ermitteln, wenn man die gewaschene und getrocknete organische Masse der Sublimation unterwirft. Hierbei gewinnt man zunächst die charakteristischen Anthracenblättchen und erst später wächst das Anthrachinon in Nadeln nach. Der Schmelzpunkt des ersten Anthracensublimates lag schon bei 190° C., aber es wurde von diesem noch unreinen Kohlenwasserstoff, auf beschriebenem Wege, nur sehr wenig gewonnen.

Ganz anders gestaltet sich die Umsetzung des Anthrachinon's und die Ausbeute des Anthracens bei Alkoholzusatz.

1 gr Anthrachinon mit 20 Cbcm gelbem Schwefelammonium und 10 Cbcm Alkohol eingeschlossen, liefern während 10 Stunden auf 230° C. erhitzt, einen Röhreninhalt, der nach dem Erkalten aus einer braunrothen

Flüssigkeit und aus schmutzigen glimmerartigen Krystallschuppen besteht. Von den Nadeln des Anthrachinons ist keine Spur mehr wahrzunehmen.

Die feste Masse, auf ein gewogenes Filter gebracht, repräsentirte nach dem Waschen und Trocknen 0,7688 gr Rohanthracen (0,8558 gr verlangt die Theorie). Wenn man bedenkt, dass noch ein kleiner Theil in den Mutterlaugen enthalten ist, so sind über 90% des berechneten Anthracens gewonnen worden.

Die so erhaltenen schmutzigen Schuppen wurden nun der Sublimation unterworfen und dabei zeigte schon das erste Sublimat einen Schmelzpunkt von 207° C. (uncorr.); dieser Schmelzpunkt war durch Sublimiren kaum zu steigern. Die Krystallblättchen wurden desshalb in Aether gelöst und fractionirt krystallisirt und wiederum sublimirt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz stieg auf 209° C. (uncorr.) und weiter nach nochmaliger Sublimation auf 213° C. (uncorr.), und nun erschien das Anthracen vollständig weiss.

Um den Beweis zu liefern, dass ein Zusatz von Anilin zu der alkoholisch wässerigen Schwefelammoniumlösung eigentlich mehr schädlich als nützlich ist, will ich nur den einen Versuch anführen, bei dem das gewonnene Rohanthracen ebenfalls gewogen wurde.

1 gr Anthrachinon, 1 gr Anilin, 15 Cbcm Alkohol und 15 Cbcm wässeriges, gelbes Schwefelammonium wurden eingeschlossen und 12 Stunden auf 230° C. erhitzt. Es wurden 0,6910 gr Rohanthracen statt 0,8558 gr, mithin ungefähr 81% der berechneten Ausbeute erhalten.

Von Interesse war nun noch das Studium desjenigen Körpers, der sich in der rothen Mutterlauge des Anthracens befindet. Aller Wahrscheinlichkeit nach war derselbe ein intermediäres Product von Anthrachinon und Anthracen, und dürfte somit wohl mit dem Oxanthranol $C_{14}H_{10}O_2$

zusammenfallen, das von Gräbe und Liebermann[1]) durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge zuerst dargestellt und dann weiter von Liebermann[2]) und seinen Schülern genauer studirt worden ist.

War die Auffassung des Körpers, der sich in der rothen alkoholisch-wässerig-ammoniakalischen Lösung befindet, die richtige, so musste sich derselbe durch eine beschränkte Reduction in grösserer Menge gewinnen lassen. Aus diesem Grunde wurde 1 gr Anthrachinon mit nur 5 Cbcm gelbem Schwefelammonium und 10 Cbcm Alkokol eingeschlossen und gegen 8 Stunden auf 230° C. erhitzt.

Nach solcher Behandlung des Diketons ist das Filtrat dunkelroth und verheisst in der That eine bessere Ausbeute des gewünschten Körpers; immerhin scheint aber auch hier der grösste Theil des Anthrachinons in Anthracen übergegangen zu sein. Dampft man die filtrirte rothe Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene, so kann man den Rückstand zum grössten Theil wieder

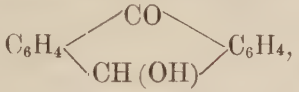
---

[1]) Ann. d. Chemie 160, 127.
Ibidem. 212, 65.

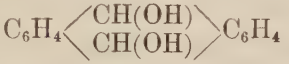
[2]) Berl.-Ber. XIII. 1596.
„ „ XV. 452, 455, 462.

in Ammoniak oder alkalischen Laugen auflösen. Vermittelst Salzsäure lässt sich aus solchen Lösungen ein gelber Körper ausfällen, der sich in Alkalien wiederum löst. Ob diese Substanz Oxanthranol oder ein anderes Reductionsprodukt ist, ob in derselben eine geschwefelte Verbindung vorliegt, konnte ich der geringen Menge wegen nicht constatiren.

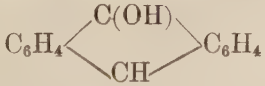
Der Schmelzpunkt lag 20° unter dem des Anthrachinons, so dass wohl der grösste Theil aus letzterem bestand. Da die bei der Reduction des Anthrachinons zu Anthracen entstehenden Zwischenprodukte, Oxanthranol



auch Hydroanthranol (Schmelzpunkt 76°), Dihydroanthranol



und Anthranol



sich beim Kochen mit Kalilauge, ja sogar schon bei Berührung mit der Luft leicht zu Anthrachinon oxydiren.

Bei den folgenden Versuchen filtrirte ich in einer Kohlensäureatmosphäre und zwar so, dass das Filtrat direct in die Salzsäure lief, die sich ebenfalls unter einer Kohlensäureatmosphäre befand. Hier schied sich nun in gelben, zuweilen auch in gelbbraunen Flocken eine Substanz aus, welche auf dieselbe Weise filtrirt und schnell auf Thonplatten getrocknet, den Schmelzpunkt 163° C. (uncorr.) zeigend, sich als Anthranol (Schmelzpunkt 163—169° C.) erwies. Das Anthranol wurde zuerst

dargestellt von Liebermann und Topf[1]) durch Erhitzen von Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und weissem Phosphor.

Von Interesse war es nun auch noch, die Einwirkung einer einfachen alkoholischen Schwefelwasserstofflösung zu studiren.

Als 1 gr des Chinon's mit 23 Cbcm alkoholischer Schwefelwasserstofflösung im Rohr auf 180—190° C. einige Stunden lang erhitzt worden waren, zeigte sich die Röhre mit langen Anthrachinonnadeln angefüllt; sonst war indessen kaum eine Spur einer Veränderung wahrzunehmen. Dieselbe Röhre wurde alsdann weitere 6 Stunden auf 230° C. erhitzt; aber auch nach dieser Zeit hatten sich nach dem Erkalten die langen Anthrachinonkrystalle wieder abgeschieden. Dieselben schmolzen bei 265° C. (uncorr.); einmal sublimirt, zeigten sie genau den Schmelzpunkt 272° C. (uncorr.).

Dass indessen die Umwandlung begonnen hatte, dafür sprach das braun gefärbte Filtrat. Dasselbe wurde eingedampft, wobei dasselbe stark nach Mercaptan roch. Der Rückstand wollte sich nur schwer in Ammoniak lösen, besser hingegen konnte man ihn in Natronlauge aufnehmen. Das Filtrat lieferte auf Salzsäurezusatz einen gelben Niederschlag, dem aber auch immer noch der Mercaptangeruch anhaftete. Die gelbe Fällung löste sich in Alkalien schon in der Kälte mit röthlicher Farbe auf und wurde wiederum von Salzsäure in gelben Flocken zu Boden geschlagen. Dem Geruche nach muss hier eine geschwefelte organische Substanz vorliegen.

[1]) Berl. Bl. IX. 1202.

### 2. Benzophenon.

Wird das Benzophenon mit wässerig-gelbem Schwefelammonium in der Kälte zusammengebracht und längere Zeit (bis zu 5 Monaten) stehen gelassen, so ist keine Veränderung desselben eingetreten.

Ganz anders verhält sich indessen ein Gemisch von alkoholischer Benzophenon- und alkoholischer Schwefelammoniumlösung in der Kälte. Wie C. Engler[1]) nachwies, bildet sich dabei eine Verbindung, die sich in hellgelb gefärbten Krystallnadeln abscheidet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos erhalten wird. Dieser von Engler entdeckte Körper besitzt einen Schmelzpunkt von 157°C. und die ausgeführten Analysen zeigen, dass derselbe schwefelhaltig ist. Der Autor fasste ihn als ein pinakonartiges Sulfid des Benzophenon auf, und gab demselben die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH . C_6H_5 \\ | \\ S \\ \cdot \\ S \\ | \\ C_6H_5 . CH . C_6H_5 \end{array}$$

Diesen Körper habe ich, da ich stets ohne Alkohol, d. h. nur mit Benzophenon und Schwefelammonium arbeitete, nicht erhalten.

---

[1]) C. Engler. B. XI. 922.

Wurden 2 gr Benzophenon mit 30 – 35 Cbcm Schwefelammonium 7 Stunden lang auf 250° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so zeigte sich nur in sofern eine Veränderung des Röhreninhaltes, dass sich an Stelle des ursprünglichen festen nun ein flüssiger organischer, am Boden ruhender Körper befand, welcher nach der Trennung vom Schwefelammonium, auf Zusatz eines Benzophenonkrystalles sofort erstarrt und sich durch den Schmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial dokumentirt. Erhitzt man aber auf eine Temperatur von 300—340° C., so erhält man ein oben auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Öl, das auf Zusatz von einem Benzophenonkrystall nicht erstarrt, sondern diesen löst. Dieses besitzt Öl einen angenehmen, orangeähnlichen Geruch.

Durch Stehenlassen an einem kalten Ort, erstarrt das ganze Öl nach und nach zu farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 24° C. Die von mir weiter beschickten und hocherhitzten Röhren wurden in der Folge, gleich nach dem Öffnen der Röhre, vor dem Filtriren, mit einem Krystalle von dem oben gewonnenen Körper versetzt, wodurch ein sofortiges Festwerden des Öles veranlasst wurde. Hierauf füllte ich den Röhreninhalt mit Wassser auf, um eine Schwefelabscheidung beim Filtriren zu vermeiden, filtrirte, wusch mit Wasser gut aus und trocknete die Substanz. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Produktes liegt bei 26° C.: es ist das **Diphenylmethan** (Benzylbenzol) $(C_6 H_5)_2 CH_2$.

Was das Benzochinon anbetrifft, so habe ich von demselben bereits mit ziemlicher Sicherheit festge-

stellt, dass es sich nicht mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung in Benzol überführen lässt.

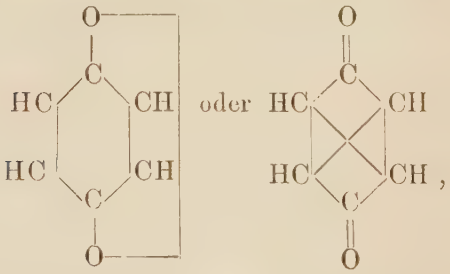
Schliesst man das Benzochinon mit gedachtem Reductionsmittel ein, so gewinnt man das Hydrochinon, welches sich weiter umsetzt zu einem stickstoff- und schwefelhaltigen Farbstoff.

Die wirklichen Chinone sind aus diesem Grunde in dem folgenden Capitel für sich abgehandelt worden.

## Behandlung der Chinone mit gelbem Schwefelammonium.

### I. Benzochinon.

Die Ueberführung dieses Chinons $C_6H_4O_2$, construirt




in die zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung $C_6H_4(OH)_2$ gelang Wöhler[1]) bereits im Jahre 1844, indem er eine gesättigte Chinonlösung mit Jodwasserstoffsäure versetzte, oder aber auch schweflige Säure bis zur Entfärbung einleitete.

Die auf das Anthrachinon angewandte Reductionsmethode auch auf das gewöhnliche Chinon ausdehnend, fand ich, als ich 1 gr Chinon, 20 Cbcm Alkohol und 25 Cbcm Schwefelammonium zur Reaction vereinigte,

[1]) Annalen d. Chem. LI., 150.

dass eine beträchtliche Wärmeentwickelung unter Braunfärbung stattfand.

Erstere war so bedeutend, dass ich zu einer Abkühlung schreiten musste. Nach vollendeter Reduction wurde filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Hierdurch wurde ein hellgelber Niederschlag hervorgerufen, welcher der Hauptmasse nach aus Schwefel bestand und äusserst wenig Hydrochinon enthielt. Der Schwefel wurde abgetrennt, das Filtrat vorsichtig bis fast zur Trockene verdampft und mit wenig Wasser in der Kälte versetzt, um das Chlorammonium in Lösung zu bringen. Das allein zurückbleibende Hydrochinon gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Sublimation unterworfen, zeigte den Schmelzpunkt 167° C. (uncorr.) Nach zwei- bis dreimaligem Sublimiren steigt derselbe auf 167° C. (uncorr.). In diesem reinen Zustande besteht das Hydrochinon aus glänzend weissen Nadeln.

Die Reduction des Chinons, auf diesem Wege ausgeführt, liefert quantitiv die verlangten Mengen von Hydrochinon.

## Bildung eines Farbstoffes bei Behandlung des Hydrochinons mit Ammoniumpolysulfid bei höheren Temperaturen.

Die ersten Reductionsversuche, die angestellt wurden, um das Benzochinon in Hydrochinon zu verwandeln, führte ich analog der Anthrachinonreduction in eisernen Röhren bei einer Temperatur von 230—250° C. aus. Das gewonnene Filtrat färbte sich sogleich schon an der Luft violettblau. Im Rückstand fand ich Hydrochinon, welches sich durch Sublimation oder auch durch Krystallisation aus Alkohol recht rein erhalten liess.

Meine Annahme, dass diese Färbung durch eine weitere Umsetzung des Hydrochinons bedingt wird, fand ich durch folgenden Versuch bestätigt.

$^1/_2$ gr Hydrochinon, 15 Cbcm Schwefelammonium und 15 Cbcm Alkohol 6 Stunden lang auf 150° C. oder auch 200° C. erhitzt, lieferten in beiden Fällen ein Produkt, welches diese färbende Eigenschaft mehr oder weniger besass. Setzte ich zu dem Farbstoff Ammoniak oder Natronlauge, so entstand sofort eine blaugefärbte Lösung desselben.

Nachdem dies constatirt worden war, wurde in der Folge, zur Darstellung dieses Körpers, nur mit Hydrochinon als Ausgangsmaterial, nicht mit dem so hoch im

Preise stehenden Benzochinon, gearbeitet. Um zu sehen, welche Rolle der Schwefel im Schwefelammonium bei dieser Umsetzung spielt, schloss ich 20 gr Hydrochinon mit farblosem, frisch bereiteten Schwefelammonium und 100 gr Alkohol ein. Es wurde 8 Stunden lang auf 220° C. unter einem Druck von 18 Atmosphären erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck mehr vorhanden. Die ganze Flüssigkeit war gelb gefärbt. Der Rückstand bestand aus wenig verändertem Hydrochinon. Das Filtrat färbte sich auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge nur schwach violettblau, welche Färbung nach kurzer Zeit wieder verschwand. Das vom Hydrochinon erhaltene Filtrat wurde zur Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schieden sich aus demselben nadelförmige Krystalle von ziemlicher Grösse ab, die sich an der Luft schnell dunkel rothbraun färbten. Zerrieben lieferten sie ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 164° C. (uncorr.). Dasselbe brennt mit hellleuchtender Flamme und sublimirt in feinen, weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt des Hydrochinon, 168° C. (uncorr.), zeigen.

Beim Erhitzen von Hydrochinon mit einfachem Schwefelammonium entsteht somit kein Farbstoff oder doch nur Spuren desselben.

In den nun folgenden Versuchen wurden 25 gr Hydrochinon, 250 gr Schwefelammonium, 100 gr Alkohol und 25 gr Schwefelblüthen während 7 Stunden unter einem Druck von 7 Atmosphären und einer Temperatur von 230° C. erhitzt. Auch diesesmal war nach dem Erkalten kein Druck vorhanden.

Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde filtrirt. Im Rückstand war nur Schwefel nachzuweisen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, alsdann gut aufgekocht und heiss ausgewaschen. Hierdurch geht das in kochendem Wasser leicht lösliche Hydrochinon in Lösung; ungelöst bleibt Schwefel und Farbstoff.

Dieses Auskochen wurde so lange wiederholt, bis eine getrocknete Probe des Rückstandes, der Sublimation bei nur schwacher Flamme unterworfen — kein Hydrochinon mehr enthielt. Es genügt indessen auch ein einmaliges Erhitzen mit Wasser, wenn man das Volumen der sauren Flüssigkeit vor dem Kochen auf das Doppelte erhöht.

Der ganze Rückstand, der nur noch aus Schwefel und Farbstoff besteht, wurde mit Natronlauge in der Kälte behandelt. In Lösung geht Farbstoff und nur verhältnissmässig wenig Schwefel. Vom rückständigen Schwefel abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, fällt der Farbstoff in Flocken aus. Da derselbe immer noch Schwefel enthält, so wurde er gut getrocknet und darauf so lange am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff erhitzt und wiederholt ausgezogen, bis eine Probe des letzteren auf dem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand hinterliess. Selbstverständlich muss man sich vor der Operation überzeugen, ob der Schwefelkohlenstoff schwefelfrei, eventuell denselben einer Destillation unterwerfen.

Ist auf diese Weise der Farbstoff vom Schwefel

vollständig getrennt, so bildet er ein blaues, indigoartiges Pulver.

Der vollständig gereinigte Körper löst sich in Ammoniak und Kalilauge leicht mit blauer Farbe, ist dagegen unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, z. B. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol und Petroläther; sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton.

Das Verhalten gegen Säuren ist Folgendes: In conc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe: Auf Zusatz von Wasser fällt er quantitativ in blauen Flocken aus, welche jedoch in **Natronlauge nicht mehr löslich sind.**

In conc. Salpetersäure löst er sich mit dunkelrother Farbe, wobei ein Theil verkohlt wird. Auf Wasserzusatz fallen rothe Flocken aus, die in alkalischen Laugen mit graubrauner Farbe löslich sind.

Durch Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub erhält man sofort eine farblose Leukobase, und wenn man das Reactionsprodukt stehen lässt, so wird diese farblose Base schon während der Reaction wieder zum Farbstoff oxydirt.

Da der Farbstoff während des Erhitzens mit Natronlauge Ammoniak abspaltete, so theilte ich ein später erhaltenes Rohprodukt in zwei Theile, welche ich getrennt ungleich lange gedachter Reinigung unterwarf und zum Vergleich analysirte.

Die Analysen, und zwar die des Theil I führte zu folgenden Resultaten:

**1. Elementaranalyse.**

0,2170 gr. Substanz ergaben:

0,3312 gr $CO_2$, entsprechend 0,090327 . C.

0,0440 gr $H_2O$, entsprechend 0,004888 . . gr H.

**2. Schwefelbestimmung nach Carius.**

a) 0,1211 gr Substanz ergaben:

0,3061 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,04204 gr . S.

b) 0,3017 gr Substanz ergaben:

0,7666 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,10529 gr . S.

**3. Stickstoffbestimmung.**

0,4540 gr Substanz ergaben:

19,2 Cbcm N bei einer Temperatur von 22,5° C. und einem Barometerstand von 742 Millimeter.

N = 4,96%.

Gefunden in Procenten:

C = 41, 6%

H = 2,76%

S = 34,68% und 34,86%

N = 4,96%.

## Theil II.

### 1. Elementaranalyse.

0,2138 gr angewandte Substanz ergaben:
0,3334 gr $CO_2$ entsprechend, 0,090927 C.
0,0482 gr $H_2O$ entsprechend, 0,0053535 H.

### 2. Schwefelbestimmung.

0,2595 gr angewandte Substanz ergaben:
0,7227 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,00589 gr S.

### 3. Stickstoffbestimmung.

a) 0,5633 gr angewandte Substanz ergaben:
29 Cbcm Stickstoff entsprechend 0,03447 gr N.
b) 0,3228 gr angewandte Substanz ergaben:
15,2 Cbcm Stickstoff entsprechend 0,01789 gr N.

| Gefunden: | Berechnet auf: $C_{12}H_7NO_3S_4$: |
|---|---|
| C = 42,5% | C = 42,2 |
| H = 2,5% | H = 2,05 |
| N = 5,50% und 5,54%. | N = 4,1 |
| S = 38,2% | S = 37,5 |
| O = 11,3%. | O = 14,15 |

Im Anschluss hieran versuchte ich ob Hydrochinon mit Anilin und ob die Isomeren des Hydrochinons mit Schwefelammonium, Farbstoffe liefern würden.

Eine alkoholische Anilinlösung bestehend aus 20 Cbcm Anilin und 10 Cbcm Alkohol wurden vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt; darauf mit 5 gr Hydrochinon in einer eisernen Röhre eingeschlossen und 7 Stunden lang auf einer Temperatur von 250° C. erhalten.

Die erkaltete Röhre zeigte keinen Druck. Der Inhalt bestand aus einer rothbraunen Flüssigkeit, welche filtrirt wurde. Der Rückstand wurde gebildet aus weissen Blättchen, die ihrem äusseren Ansehen nach dem Triphenylguanidin sehr ähnlich waren. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 89° C. (uncorr.)

Ein Theil der erhaltenen Substanz wurde zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst, filtrirt und langsam verdunstet. Diesmal krystallisirten Nadeln aus, welche unrein und braun gefärbt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 150° C. (uncorr.); während der des Hydrochinons 159° C. verlangt. Wahrscheinlich hat sich die Substanz zerlegt in Hydrochinon und Anilin.

Dass dieser Körper ein Additionsprodukt des Hydrochinon und Anilins ist, werde ich später unten durch einen Versuch klar zu legen suchen.

Das ursprüngliche Filtrat schied beim vorsichtigen Verdunsten wiederum diese Blättchen aus, welche den Schmelzpunkt 90—92° C. (uncorr.) zeigten.

Dass der vorliegende Körper ein Anilinadditions-

produkt ist, wurde durch folgenden Versuch festzustellen gesucht:

Bringt man auf ein grösseres Uhrglas Hydrochinon, Anilin und etwas Alkohol zusammen, so dass sich das Hydrochinon in Lösung befindet, so scheiden sich Blättchen aus vom Schmelzpunkt 95° C. (uncorr.)

Sublimiren lässt sich der Körper nicht; derselbe ist in allen Lösungsmitteln löslich. Beim Kochen mit Wasser zerlegt er sich in seine Bestandtheile, so dass sich nach dem Erkalten wiederum feine Hydrochinonnädelchen ausscheiden, welche immer mit Anilin verunreinigt sind, wenn man die noch warme Lösung nicht durch Filtriren vom Anilin befreit.

## Behandlung der Isomeren des Hydrochinon mit Schwefelammonium.

Je 1 gr Resorcin und Brenzcatechin wurden mit alkoholischem Schwefelammonium 7 Stunden lang im geschlossenen Rohre, bei einer Temperatur von 225 bis 230° C., behandelt. Es hatte sich weder bei dem einen noch bei dem anderen Körper ein Farbstoff gebildet, wie es beim Hydrochinon der Fall war.

Beide Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Der Rückstand der mit Resorcin beschickten Röhre bestand aus unangegriffenem Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 114—117° C. (uncorr.); gereinigt zeigte es den Schmelzpunkt 117°. C. (uncorr.) Das Filtrat hingegen schied beim Verdunsten braun gefärbte Blättchen aus, vom Schmelzpunkt 172° C. (uncorr.), während der des Resorcin's bei 117° C. liegt. Zu bemerken ist noch, dass das Filtrat rothbraun gefärbt war.

## 2. Toluchinon.

In einem Becherglas wurden 2 gr Toluchinon und 15 Cbcm Alkohol mit 35 Cbcm Schwefelammonium zusammengebracht, und einen Tag lang sich selbst überlassen: Eine Reaction trat sofort ein, was sich durch Warmwerden des Becherglases zu erkennen gab.

Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus, welche den Schmelzpunkt 121° C. (uncorrr.) besassen, und die einer Sublimation unterworfen wurden. Auf diese Weise gereinigt, erhielt ich schöne, wohlausgebildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 124° C. (uncorr.), die dem des Hydrotoluchinons entsprechen.

### 3. α-Naphtochinon.

Die Einwirkung von schwefliger Säure oder von Jodwasserstoff und Phosphor auf das α-Naphtochinon geht nicht so leicht von statten, wie bei dem Benzochinon. Ebenso verhällt es sich mit dem Schwefelammonium. Während das gewöhnliche Chinon schon in der Kälte durch Ammoniumpolysulfid glatt zum Hydrochinon reducirt wird, so findet bei diesem kohlenstoffreicheren Chinon weder in der Kälte, noch bei 7stündigem Erhitzen auf 100° C. im geschlossenen Rohre eine Einwirkung statt.

Bringt man aber 30—35 Cbcm auf 1 gr Naphtochinon, bei einer Temperatur von 150° C. zur Einwirkung, so findet man, dass der Röhreninhalt eine rothbraune Farbe annimmt. Wird nun filtrirt, so hinterbleibt ein schwarzbrauner Rückstand, welcher ziemlich stark nach Naphtalin riecht. Ein Theil desselben wurde getrocknet und sublimirt. Das Sublimat besteht aus weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 75—77° C. Der andere Theil wurde einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Im Kühler schied sich ein weisser Körper ab, welcher auf Thontellern getrocknet den Schmelzpunkt 77° C. zeigte. Die nochmals gereinigte Substanz besitzt den Schmelzpunkt 81° C. (uncorr.)

Es ist damit bewiesen, dass sich auch das α-Naphtochinon bei höheren Temperaturen mit gelbem Schwefelammonium zu Naphtalin reduciren lässt.

Ich unterlasse indessen nicht zu bemerken, dass der beim Destilliren mit Wasserdämpfen hinterbleibende dunkle Rückstand vorzüglich aus Schwefel und Kohle besteht, woraus zu ersehen ist, dass ein Theil des angewandten Chinons bei der grossen Hitze verkohlt.

## Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind kurz zusammengefasst folgende:

I.

Bei der Behandlung **der Ketone** mit gelbem Schwefelammonium treten verschiedene Endprodukte auf und zwar:

1) bei den **fetten Ketonen**: geschwefelte Verbindungen;
2) bei den **fett aromatischen**: Säure und Säureamide;
3) bei den **rein aromatischen**: die zugehörigen Kohlenwasserstoffe.

II.

Die **Chinone** werden durch Schwefelammonium, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Hydrochinen reducirt. Werden dieselben aber auf hohe Temperatur erhitzt, so liefert das Benzochinon einen blau-violetten Farbstoff. Das $\alpha$-Naphtochinon dagegen Naphtalin.

# Nachtrag.

Gelegentlich des Versuches aus dem Chinon eine Verbindung mit Chloroform, analog dem Acetonchloroform von Willgerodt [1]), mittelst gepulvertem Aetzkalis darzustellen, erhielt ich kein Additionsprodukt, sondern das Hydrochinon. Diese Reduction erklärt sich wohl dadurch, dass das Chloroform durch das Aetzkali zerlegt wird, und dass durch die gebildete Ameisensäure die Ueberführung in das Hydrohinon stattfidet. Um den Beweis für diese Annahme zu führen, fügte ich zu 2 gr Chinon so viel Alkohol, als eben zur Lösung nothwendig war ist, und ausserdem 4—5 gr gepulvertes Aetzkali. Sofort trat auf Zusatz von Ameisensäure eine bedeutende Erwärmung und Rothfärbung, unter heftigem Aufbrausen, ein. Diese Färbung ging nach und nach in eine schmutzigbraune über. Hierauf wurde filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Beim Verdunsten schiessen aus derselben lange, weisse Nadeln an, die den Schmelzpunkt 165° C. (uncorr.) zeigten.

Vorstehende Arbeit ist im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie den Herren Prof. Dr. Willgerodt und Dr. Elbs für die mir bei Ausführung derselben bereitwilligst gewährte Unterstützung ergebenst zu danken.